



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

US

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 5日

出願番号

Application Number:

特願2001-028146

出願人

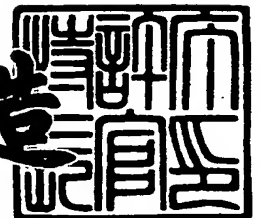
Applicant(s):

日本電気株式会社
エヌイーシーモバイルエナジー株式会社
日本パーカライジング株式会社

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3099849

【書類名】 特許願

【整理番号】 34601638

【提出日】 平成13年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 2/06

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 屋ヶ田 弘志

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 河合 英正

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 白方 雅人

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県宇都宮市針ヶ谷町484番地 エヌイーシーモバイルエナジー株式会社内

 【氏名】 高嶋 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県宇都宮市針ヶ谷町484番地 エヌイーシーモバイルエナジー株式会社内

 【氏名】 小嶋 育央

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県宇都宮市針ヶ谷町484番地 エヌイーシーモバイルエナジー株式会社内

 【氏名】 大山 宣英

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

【氏名】 飯塚 浩之

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 395007200

【氏名又は名称】 エヌイーシーモバイルエナジー株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000229597

【氏名又は名称】 日本パーカライジング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特 2001-028146

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルムシール型非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱融着性の高分子樹脂層を有するフィルム状の外装体により発電要素が熱融着封入され、前記外装体の熱融着封口部分を経由して前記発電要素から前記外装体の外側に引き出された金属平板からなるリード端子を有し、非水系の電解質溶液を含むフィルムシール型非水電解質電池において、

少なくとも一つの前記リード端子は、少なくとも前記高分子樹脂層と接する部分の一部が、少なくとも下記成分（A）、（B）および（C）を含有する膜厚 5 ～ 1 0 0 0 n m の耐食性皮膜により被覆されていることを特徴とするフィルムシール型非水電解質電池。

（A）フェノール系化合物を構造単位とする重合体であり、少なくとも一部の構造単位中にアミノ基または置換アミノ基からなる置換基が導入されている重合体、

（B）リン酸化合物、

（C）チタンフッ素化合物。

【請求項 2】 熱融着性の高分子樹脂層を有するフィルム状の外装体により発電要素が熱融着封入され、前記外装体の熱融着封口部分を経由して前記発電要素から前記外装体の外側に引き出された金属平板からなるリード端子を有し、非水系の電解質溶液を含むフィルムシール型非水電解質電池において、

少なくとも一つの前記リード端子は、リード端子表面に少なくとも下記成分（A）、（B）および（C）を含有する表面処理液を塗布した後に乾燥するという工程により耐食性皮膜が被覆されているものであることを特徴とするフィルムシール型非水電解質電池。

（A）フェノール系化合物を構造単位とする重合体であり、少なくとも一部の構造単位中にアミノ基または置換アミノ基からなる置換基が導入されている重合体、

（B）リン酸化合物、

（C）チタンフッ素化合物。

【請求項 3】 耐食性皮膜により被覆されているリード端子が、アルミニウムを主たる素材とするものである、請求項 1 または 2 に記載のフィルムシール型非水電解質電池。

【請求項 4】 非水系の電解質溶液は、無機フッ化物のリチウム塩を含むものである、請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項に記載のフィルムシール型非水電解質電池。

【請求項 5】 耐食性皮膜により被覆されているリード端子は少なくとも上面および下面の 2 つの平坦面を有しており、前記耐食性皮膜が、少なくとも前記上面および前記下面の全面に被覆されている請求項 1 乃至 4 いずれか 1 項に記載のフィルムシール型非水電解質電池。

【請求項 6】 耐食性皮膜により被覆されているリード端子は、皮膜被覆処理後の金属箔をスリットしてなるものである請求項 5 に記載のフィルムシール型非水電解質電池。

【請求項 7】 耐食性皮膜は、リード端子の上面および下面を含むすべての面の全面に被覆されている請求項 5 に記載のフィルムシール型非水電解質電池。

【請求項 8】 耐食性皮膜により被覆されているリード端子の断面が、円形もしくは楕円形であり、前記耐食性皮膜が、前記リード端子の表面の全面に被覆されている請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のフィルムシール型非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系の電解質溶液を含む非水電解質電池に関し、特に、フィルム状の外装体でシールされたフィルムシール型非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の薄型小型化に伴い、それらの電子機器の電源となる電池のさらなる薄型小型化が強く望まれている。発電要素をラミネートフィルム等の薄型外装体に収納した電池は、そのような観点から有利な構成を持つ電池と考えられ

る。ラミネートフィルムは、金属箔およびシール材としての高分子樹脂層が積層された構成となっており、熱融着封口によって内容物を密閉することが可能であり、新しいタイプの電池外装体として注目されている。他の外装体を用いた場合と同様、ラミネートフィルムを外装体とする電池においても、電池内部への外気の侵入や電池内の電解液の漏洩が起きないように、シール部分の封止信頼性が確保されることが要求される。

【0003】

特に、非水電解液を含む電池（以下、非水電解質電池とも称する）では、シール信頼性は重要な問題である。シール不良があった場合、外部からの水分の侵入により電解液が劣化し、電池性能が著しく劣化する。また特に、外装体の熱融着封口部分を経由して、発電要素から外装体の外側へ、金属平板からなるリード端子が引き出された構成の場合、外装体の熱融着性高分子樹脂層（以下、シーラント層とも称する）とリード端子との融着面が劣化しやすく、剥離が起こってリークパスとなりやすい。

【0004】

この種の電池において上記シーラント層とリード端子との融着面がリークのウィークポイントとなりやすい理由として以下の2点が考えられる。すなわち、（1）この界面が、一般に強い接着が困難な、金属と高分子樹脂との接着界面であること、（2）非水電解液の電解質塩として多用されている無機フッ化物のリチウム塩、とりわけ LiPF_6 が、分解してフッ酸を発生しやすく、このフッ酸が金属腐食性であるため上記界面のリード端子表面が腐食し接着劣化を引き起こす、ということである。

【0005】

この問題に対しこれまでに、表面処理した金属をフィルムシール型非水電解質電池のリード端子として用いることが提案されている。例えば特開平10-312788号公報には、予めクロメート処理などの表面処理を施したリード端子を用いることが記載されている。クロメート処理を行うとリード端子表面に耐食性皮膜が形成され、上述したような電池内発生フッ酸によるリード表面腐食が抑制されるため、接着信頼性が向上するものと考えられる。

【0006】

クロメート処理は耐食性能の観点からは概して他の表面処理方法に比べ優れていると言われている。しかしながら、クロム酸系の表面処理は、有害な6価クロム(Cr(VI))を使用するといった問題もあり、表面処理を行うならば環境上の問題から、ノンクロム系の表面処理方法を選択することが好ましい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、リード端子に耐食性皮膜表面処理を施すことにより、上記シーラント層とリード端子との融着面の接着信頼性を向上し、リード端子引き出し部分のシール信頼性を向上することを目的としており、特に所望のシール信頼性をノンクロム系の表面処理方法により実現することを主な目的とする。しかしながら、耐食性皮膜被覆したリード端子を実際の電池に適用することを鑑みた場合、その他にもいくつか課題がある。それらの課題とは、リード端子を圧着、抵抗溶接、超音波溶接などで発電要素へ電氣的に接続した場合や、外部の機器へ電氣的に接続した場合に、接続接点において接触抵抗が生じないようにする必要があるということや、皮膜が電解液中へ溶解し電池特性へ悪影響を及ぼすようなことのないようにする必要がある、ということである。そこで本発明は、ここで述べたような課題が解決されたフィルムシール型非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、リード端子として、特定のノンクロム系表面処理を施した金属平板を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

すなわち本発明のフィルムシール型非水電解質電池の一つは、熱融着性の高分子樹脂層を有するフィルム状の外装体により発電要素が熱融着封入され、外装体の熱融着封口部分を経由して発電要素から外装体の外側に引き出された金属平板からなるリード端子を有し、非水系の電解質溶液を含み、少なくとも一つのリード端子は、少なくとも高分子樹脂層と接する部分の一部が、少なくとも下記成分

(A)、(B) および (C) を含有する膜厚 5 ~ 1 0 0 0 n m の耐食性皮膜により被覆されていることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

(A) フェノール系化合物を構造単位とする重合体であり、少なくとも一部の構造単位中にアミノ基または置換アミノ基からなる置換基が導入されている重合体、

(B) リン酸化合物、

(C) チタンフッ素化合物。

【 0 0 1 1 】

また本発明のフィルムシール型非水電解質電池の一つは、熱融着性の高分子樹脂層を有するフィルム状の外装体により発電要素が熱融着封入され、外装体の熱融着封口部分を経由して発電要素から外装体の外側に引き出された金属平板からなるリード端子を有し、非水系の電解質溶液を含むフィルムシール型非水電解質電池において、

少なくとも一つのリード端子は、リード端子表面に少なくとも下記成分 (A)、(B) および (C) を含有する表面処理液を塗布した後に乾燥するという工程により耐食性皮膜が被覆されているものであることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

(A) フェノール系化合物を構造単位とする重合体であり、少なくとも一部の構造単位中にアミノ基または置換アミノ基からなる置換基が導入されている重合体

(B) リン酸化合物。

【 0 0 1 3 】

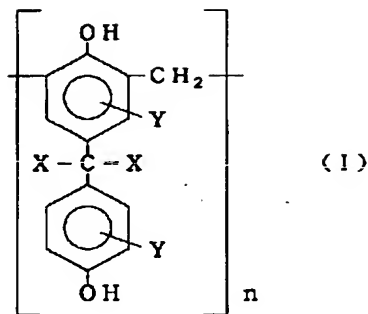
(C) チタンフッ素化合物。

【 0 0 1 4 】

ここで、(A) フェノール系化合物を構造単位とする重合体であり、少なくとも一部の構造単位中にアミノ基または置換アミノ基からなる置換基が導入されている重合体としては、例えば、下記一般式 (I)

【 0 0 1 5 】

【化1】

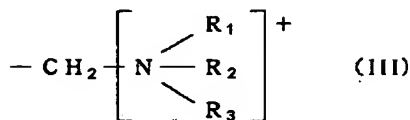
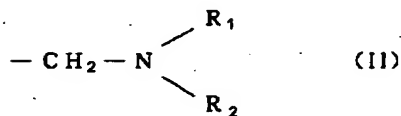


【0016】

〔但し、式 (I) において、 n は平均重合度 2～50 を表し、 X は水素原子、 $C_1 \sim C_5$ アルキル基、又は $C_1 \sim C_5$ ヒドロシアルキル基を表し、 Y は水素原子又は下記式 (II) 又は (III) により表される Z 基：

【0017】

【化2】



【0018】

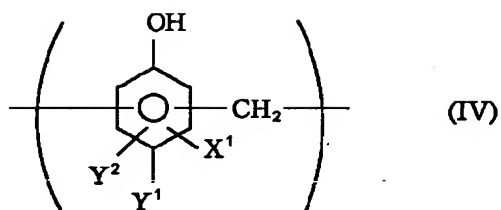
を表し、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、それぞれ他から独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、又は $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロシアルキル基を表し、個々のベンゼン環に結合している前記 Z 基の数の平均値が 0.2～1.0 である〕により表される水溶性重合体を用いることができる。

【0019】

あるいは、(A) フェノール系化合物を構造単位とする重合体であり、少なくとも一部の構造単位中にアミノ基または置換アミノ基からなる置換基が導入されている重合体として、式 (IV)

【0020】

【化 3】

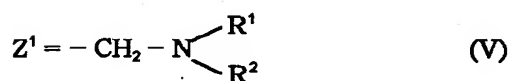


【0021】

[式中、 X^1 はそれぞれの構成単位において独立に水素原子または下記式 (V)

【0022】

【化 4】

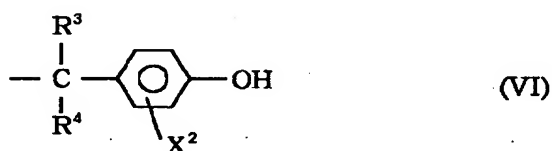


【0023】

(式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基または $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロキシアルキル基を表す) で表される Z^1 基を表し、 Y^1 および Y^2 は、 Y^1 が水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_5$ のヒドロキシアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基、ベンジル基または下記式 (VI)

【0024】

【化 5】

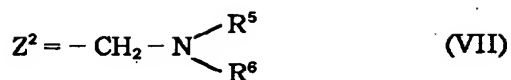


【0025】

(式中、 R^3 および R^4 は、互いに独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロキシアルキル基を表し、 X^2 は、 Y^1 が上記式 (VI) で表される基である場合、式 (IV) で表されるそれぞれの構成単位において独立に水素原子または下記式 (VII)

【0026】

【化 6】



【0027】

(式中、 R^5 および R^6 は、互いに独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロキシアルキル基を表す)で表される Z^2 基を表す)で表される基を表し、 Y^2 が水素原子を表すか、または Y^1 と Y^1 に隣接する位置に存在する場合の Y^2 が Y^1 と Y^2 との間の結合も含めて一体となって縮合ベンゼン環を表し、ここにおいて、 Z^1 基+ Z^2 基の導入率はベンゼン環1個あたり0.2~1.0個である]で示される構造単位よりなる重合体を用いてもよい。

【0028】

本発明において、(B)リン酸化合物としては、例えば、リン酸もしくはその塩、縮合リン酸もしくはその塩、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン等を挙げることができ、ここで塩としてはアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩を挙げるができる。また、(C)チタンフッ素化合物としては、チタンフッ化水素酸、チタンホウフッ化水素酸などが挙げられる。

【0029】

本発明において、耐食性皮膜により被覆されているリード端子は、例えば、アルミニウムを主たる素材とするものである。非水系の電解質溶液は、例えば、無機フッ化物のリチウム塩を含むものである。

【0030】

また、耐食性皮膜により被覆されているリード端子の形状は適宜に定められるものであるが、少なくとも上面および下面の2つの平坦面を有している場合には、少なくともその上面および下面の全面が耐食性皮膜により被覆されていることが好ましい。この場合、耐食性皮膜により被覆されているリード端子は、例えば皮膜被覆処理後の金属箔をスリットすることにより、形成することができる。さらに、リード端子の上面および下面を含むすべての面の全面が耐食性皮膜で被覆されていることがさらに好ましい。この場合、リード端子として必要な断面形状にスリットした後に皮膜被覆処理することにより得ることができる。また、耐食

性皮膜により被覆されているリード端子の断面が円形もしくは楕円形である場合には、リード端子の表面の全面が耐食性皮膜により被覆されていることが好ましい。

【0031】

本発明によれば、外装体シーラント層の高分子樹脂とリード端子表面の材料的な相性が良くなり、熱融着した際の接着信頼性が向上する。また、リード端子表面の皮膜は耐食性皮膜であるため、電池内部でフッ酸が発生しても、接着界面のリード端子表面が腐食することによる接着劣化が抑制される。しかも耐食性皮膜がノンクロム系でありながらシーラント層とリード端子との融着面の接着信頼性に優れ、所望のシール信頼性を持つフィルムシール型非水電解質電池を得ることができる。また本発明における耐食性皮膜はリード端子を他へ電氣的に接続する上で適度な破断強度を有しており、圧着、抵抗溶接、超音波溶接などで発電要素へ電氣的に接続した場合や、電池と機器とを電氣的に接続した場合に、接続接点において皮膜が容易に破れるので接触抵抗が発生する恐れがない。また耐食性皮膜の電池系へ溶解等による電池特性へ悪影響も全くない。

【0032】

本発明の特徴の一つはフェノール系化合物重合体を用いた表面処理を行うことであるが、フェノール系化合物重合体を用いる金属表面処理方法として、特開平9-31404号公報、特開平10-46101号公報などが開示されている。本発明者らはこれらの方法をそのまま適用するのではなく、所望の接着信頼性性能を得るべく、また、フィルムシール型非水電解質電池のリード端子に適用するにあたっての特有の上述したような課題を解決するべく、耐食性皮膜の組成等の条件の再検討・最適化を行い、本発明に至ったものである。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態のフィルムシール型非水電解質電池について、図面を参照して説明する。まず、本発明の実施の一形態のフィルムシール型非水電解質電池について図1、図2および図3を参照して、説明する。

【0034】

図1は、本発明の実施の形態の一例としてのフィルムシール型非水電解質電池の外観を模式的に示す図であり、図2は、図1のA-A'線に相当する断面図であり、図3は、図1のB-B'線に相当する断面図である。ただし図3はリード端子引き出し部のみを拡大して示している。

【0035】

図1、図2および図3を参照するに、本発明の実施の形態のフィルムシール型非水電解質電池は、正極（図示せず）と負極（図示せず）とセパレーター（図示せず）とからなり非水系の電解質溶液を含む発電要素4が、外装体フィルム5で熱融着封入されている。外装体フィルム5は、熱融着性高分子樹脂層1、金属箔2および耐熱性樹脂フィルム（図示していない）とからなり、これらがこの順でラミネートされたものである。金属平板からなる正極リード端子および負極リード端子31、32が、正極及び負極のそれぞれに電氣的に接続されており、図3に示すように、外装体の熱融着封口部分を経由して発電要素4から外装体の外側に引き出されている。

【0036】

また、リード端子31、32のうち少なくとも一つのリード端子は、後に述べる耐食性皮膜により被覆されている。

【0037】

[リード端子]

リード端子31、32は平板状の金属であり、その幅や厚さは特に限定されない。一般には幅1～50mm、長さ5mm～100mm、厚さ0.01～0.5mmのリード端子として通常用いられる形状で選択される。またリード端子31、32の材質は特に限定されず、フィルムシール型非水電解質電池のリード端子として従来公知のものが使用できる。例えば、正極リード端子31としてはアルミニウム又はアルミニウム合金等が、負極リード端子32としてニッケル、銅、又はそれらの合金等が使用できる。

【0038】

本発明の実施の形態のリード端子31、32では、例えば正極リード端子31としてアルミニウム平板を用い、このアルミニウム平板として、後に述べる膜厚

5～1000nmの耐食性皮膜により被覆されたものを用いる。皮膜被覆部分としては上面および下面の全面が耐食性皮膜により被覆されていることが好ましい。ここで、リード端子の上面および下面とは、リード端子平板の各面のうち、電池の外装体の熱融着封口面と平行な面のことであり、電池の上下方向（図2、図3における上下方向）が垂線となる面である。

【0039】

本発明におけるリード端子表面の耐食性皮膜は膜厚が薄く、また皮膜の機械的強度も適度であるため、発電要素へ電氣的に接続した場合や、電池と機器とを電氣的に接続した場合に、接続接点において皮膜が容易に破れるので接触抵抗が発生する恐れがない。すなわち、発電要素に接続する方法として超音波溶接や抵抗溶接がよく用いられるが、これらの方法の場合、溶接する瞬間に溶接点における金属表面はこすれあったりミクロな溶融が起こるため、本発明における薄い耐食性皮膜は容易に破断し、溶接後の金属同士の電氣的導通には何ら影響を及ぼさない。また、ワニ口クリップなどの圧着による導通の際にも、本発明における薄い耐食性皮膜は容易に破断し、皮膜の存在しない場合と比べて接点における電氣的導通には何ら影響を及ぼさない。このようなことを鑑みた場合、耐食性皮膜の膜厚は、好ましくは5～500nmである。

【0040】

本発明におけるリード端子表面の耐食性皮膜の膜厚は、非水電解質電池のリード端子に適用し所望の耐食性能を得ることを鑑みた場合、好ましくは50～1000nm、さらに好ましくは100～1000nmである。

【0041】

これらのことを考え合わせると、本発明におけるリード端子表面の耐食性皮膜の膜厚は、5～1000nmで、好ましくは50～500nm、さらに好ましくは100～500nmである。

【0042】

また、リード端子の上面および下面の全面を耐食性皮膜により被覆することの利点としては、リード端子として必要な長さへ切断する前の長い金属平板に対する皮膜被覆処理が連続的、効率的に行える点が挙げられる。リード端子の幅は例

例えば1～50mm程度、長さは例えば5mm～100mmであるが、一般にはその何倍かの幅のかなり長い金属箔が原料となり、それをスリットしてコイル状に巻き取っておき、それを必要に応じて所定の長さに切り取ってリード端子とする。コイル状の金属箔を、ほどこしながら連続的に表面処理を施していき、処理後の金属箔を巻きとっていくと効率的に皮膜被覆処理が行える。ここで、皮膜被覆処理を、どの時点で行うかによって皮膜形成部分や処理効率（リード端子1本あたりの処理コスト）が異なってくる。金属箔をスリットした後に皮膜被覆処理を行えば、スリット切断面にも皮膜が形成され、リード端子の上面および下面を含むすべての面の全面が耐食性皮膜で被覆されることになり、リード端子のシール信頼性がより確実なものとなる（なお、ここでいう「すべての面」には、発電要素から引き出される方向において所望の長さに切断した時の切断面は含まない）。

【0043】

リード端子の封止時に上下方向からフィルムで挟んでヒートシールする場合に、リード端子の側面はリークパスが生じやすいことが知られているが、この面も耐食性皮膜で被覆されることで、リークパスが生じにくくなる。これは、外装体の高分子樹脂がヒートシール時に溶融した際に、被接着表面に本発明における耐食性皮膜が存在することによって、濡れ性が良くなるためと考えられる。

【0044】

一方、幅広の金属箔に皮膜被覆処理を施した後、所定の幅にスリットした場合、スリット切断面は皮膜の無い面が露出することになるが、前者よりも処理効率は良くなる。

【0045】

上記の例では、断面が長方形の場合を示したが、リード端子の断面が円形もしくは楕円形の場合であっても、連続的に全面に表面処理を施すことによる効率的メリットが得られる。

【0046】

特開平10-312788号公報においては、表面処理による皮膜の電池系への溶解を懸念し、また発電要素内の電極にリードを接続する際に溶接不良を生じたり接続抵抗が高くなることを懸念し、表面処理を施している部分を封止部のみ

とすることが提案されている。その方法としては皮膜を研磨・溶解することや、テフロンテープでメンディングした状態で表面処理することが提案されている。しかしこれらのプロセスが余分に必要になることは、効率的生産の観点からは問題点を有しているとも言える。

【0047】

これに比べて本発明で用いている耐食性皮膜は上述したように、リード端子の他への電氣的接続をする際に接触抵抗が生じず、電池系へ溶解し電池特性に悪影響を及ぼすことも全くないため、表面処理部分を封止部のみとする必要が無く、全面に表面処理したものをそのまま使用することができるため、リード端子となる前の切断前の長尺状の金属平板に対する皮膜被覆処理が連続的、効率的に行えるという利点を有しており、研磨などの処理後の後工程も必要としないという利点を有する。

【0048】

本発明に用いる樹脂含有耐食性皮膜の例としては、特開平9-31404号公報、特開平10-46101号公報などに開示されているフェノール重合体とリン酸化合物を含有する処理液にさらにチタンフッ素化合物を混合した処理液で、リード端子の表面処理を行うことにより得られる皮膜が挙げられる。リン酸系化合物が耐食性皮膜中に含まれていることが、リード端子と高分子樹脂の接着信頼性を高める上で好ましい。さらに、高分子樹脂成分とともにチタンフッ素化合物を添加した処理液によって樹脂含有耐食性皮膜を形成することが好ましい。なぜなら、チタンフッ素化合物は処理液中で解離してフッ化水素酸を存在させるが、このフッ化水素酸によって金属表面の自然酸化膜を除去しつつ樹脂皮膜を形成できるため、安定な皮膜とすることができるためである。フッ素化合物含有処理液を用いた場合のこのような効果は、特にアルミニウムを素材とするリード端子に対して有効である。金属表面の酸化膜の状況によっては、フッ化水素酸を本発明の処理液に、さらに添加しても良い。フッ素化合物の種類のなかで、特にTiのフッ素化合物が好ましく、フェノール重合体とTiが金属架橋してより強固な耐食性皮膜を形成する。

【0049】

添加するチタンフッ素化合物の例としては、チタンフッ化水素酸、チタンホウフッ化水素酸などが挙げられる。Tiとフッ化水素酸の配合形態として、例えば、硫酸チタニルや塩化チタンとフッ化水素酸とを併用することも考えられるが、耐食性皮膜に残存する可溶性の硫酸イオンや塩素イオンが耐食性を低下させるとともに、Tiとフェノール重合体との架橋効率も低下するため、脆弱な皮膜となって好ましくない。

【0050】

〔発電要素〕

正極と負極とセパレーターとからなる発電要素4の形態は、特に限定されるものではなく、平板状のものから、単純に2組以上積層したもの、長尺状のものを巻回したもの、さらには扁平に巻回したもの等が用いられる。ここでは、高容量の観点から扁平に巻回したものが好ましい。

【0051】

〔正極〕

正極は放電時に正イオンを吸収するもの又は負イオンを放出するものであれば特に限定されず、(i) LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の金属酸化物、(ii) ポリアセチレン、ポリアニリン等の導電性高分子、(iii) 一般式 $(\text{R}-\text{S}_m)_n$ (Rは、脂肪族、または芳香族であり、Sは、硫黄であり、m、nは、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ の整数である) で示されるジスルフィド化合物 (ジチオグリコール、2、5-ジメルカプト-1、3、4-チアジアゾール、S-トリアジン-2、4、6-トリチオール等) 等の二次電池の正極材料として従来公知のものが使用できる。

【0052】

また、正極に正極活物質 (図示せず) を適当な結着剤や機能性材料と混合して形成することもできる。これらの結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン等のハロゲン含有高分子等が、機能性材料としては、電子伝導性を確保するためのアセチレンブラック、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子、イオン伝導性を確保するための高分子電解質、それらの複合体等が、それぞれ挙げられる。

【0053】

〔負極〕

負極は、カチオンを吸蔵・放出可能な材料であれば特に限定されず、天然黒鉛、石炭・石油ピッチ等を高温で熱処理して得られる黒鉛化炭素等の結晶質カーボン、石炭、石油ピッチコークス、アセチレンピッチコークス等を熱処理して得られる非晶質カーボン、金属リチウムや $AlLi$ 等のリチウム合金など、二次電池の負極活物質として従来公知のものが使用できる。

〔0054〕

〔非水系の電解質溶液〕

非水系の電解質溶液としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ ブチロラクトン、 N, N' -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリドン、 m -クレゾール等の二次電池の電解液として利用可能な極性の高い塩基性溶媒に、 Li や K 、 Na 等のアルカリ金属のカチオンと ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 等のハロゲンを含む化合物のアニオンからなる塩を溶解したものが挙げられる。このうち特に、 $LiPF_6$ 等の無機フッ化物とリチウムとの塩がイオン導電性の観点から好ましく、また、無機フッ化物-リチウム塩の持つ、フッ酸が発生しやすいという性質に対し本発明の効果が有効に発揮される。中でも特に $LiPF_6$ がイオン導電性の観点から好ましい。また、これらの塩基性溶媒からなる溶剤や電解質塩を単独、あるいは複数組み合わせることもできる。また、電解液を含むポリマーゲルとしたゲル状電解質としてもよい。

〔0055〕

〔外装体〕

外装体としての好ましい例は、ガスバリア性を有する金属薄膜 2 と熱融着可能な高分子樹脂薄膜 1 とを積層したラミネートフィルムである。構成層のそれぞれの厚さ等は特に限定されないが、一般には積層体 1, 2 (外装体 5) の最外層 (図示していない) に耐熱性の保護層としてポリエステル、ポリアミド、液晶性ポリマー等が、最内層 1 にはシーラント層としてポリエチレン、ポリプロピレン、

アイオノマー、マレイン酸変性ポリエチレン等の酸変性ポリエチレン、マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸変性ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PETとPENのブレンド、PETとPEIのブレンド、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂とPETのブレンド、キシリレン基含有ポリアミドとPETのブレンド、等からなる熱可塑性樹脂等が用いられる。これらの積層体1, 2は必要に応じて2種以上組み合わせて多層化することもできる。層と層の間は溶着でもよいし接着剤によって接着してもよい。尚、ガスバリア性の金属層としてはAl、Sn、Cu、Ni、ステンレス鋼等が挙げられ、その厚さとしては5～500 μ mが好ましい。

【0056】

また、熱融着可能な高分子樹脂層を有していればその他の構成でもよく、上記に上げた熱可塑性樹脂の単独膜でもよく、ガスバリア性に優れかつ耐熱性のあるプラスチック樹脂膜と熱可塑性樹脂の積層体でもよい。

【0057】

〔ヒートシール方法〕

フィルムシール型非水電解質電池の熱融着封口の際の加熱プロセスとしては例えば、リボン状あるいはブロック状の金属抵抗体からなるヒータを、シールする対象物に上下から押し当ててから、ヒータに電流を所定時間流して発熱させる方法や、一定の温度に保たれた金属ブロックを、シールする対象物に上下から所定時間押し当てる方法、あるいは対象を押さえた状態で高周波誘導加熱によりリード端子を選択的に加熱し、あるいはその他の方法でうず電流をリード端子内に発生させてジュール熱を発生させ、リード端子側からの熱でラミネートフィルムのシーラント層を溶融させ熱融着させる方法等が挙げられる。

【0058】

〔薄型二次電池〕

本発明の実施の形態のフィルムシール型非水電解質電池の製造方法は特に限定されない。発電要素4に金属平板であるリード端子31、32の一部を超音波溶接などにより接続し、それらを外装体フィルムでくるみ、まずリード端子31、

32と重なる外装体の部分を熱融着し、リード端子引き出し部ではない側辺のうち1辺の外装体を熱融着し、次に電解質溶液を注入し、残った最後の1辺を減圧状態で熱融着する、といった製造方法が例として挙げられる。

【0059】

なお、本発明は、電池以外のフィルムシール型のデバイスやその他各種物品において利用が可能であり、電気二重層コンデンサ、電解コンデンサ、各種センサー等のフィルムシール型のデバイスにおいても、同様な効果を得ることができる。

【0060】

【実施例】

以下、本発明の詳細について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0061】

＜実施例1＞

スピネル構造を持つマンガン酸リチウム粉末、炭素質導電性付与材、およびポリフッ化ビニリデンを90:5:5の重量比でN-メチルピロリドン（以下、NMPと略記する）に混合分散、攪拌してスラリーとした。NMPの量はスラリーが適当な粘度になるように調整した。このスラリーをドクターブレードを用いて、正極集電体となる厚さ20 μ mのアルミニウム箔の片面に均一に塗布し、100℃で2時間真空乾燥させた。同様にもう一方の面にもスラリーを塗布し、真空乾燥させた。このシートをロールプレスし、正極用活物質層を形成した。理論容量は600mAhとなるようにした。

【0062】

次に、アモルファスカーボン粉末、ポリフッ化ビニリデンを91:9の重量比でNMPに混合、分散、攪拌してスラリーとした。NMPの量はスラリーが適当な粘度になるように調整した。このスラリーをドクターブレードを用いて、負極集電体となる厚さ10 μ mの銅箔の片面に均一に塗布し、100℃2時間真空乾燥した。このとき負極層の単位面積あたりの理論容量と正極層の単位面積あたりの理論容量を1:1となるように調整した。同様にもう一方の面にもスラリーを

塗布し真空乾燥した。このシートをロールプレスし、負極集電体の両面に接着した負極活物質層を形成した。

【0063】

これらの正極と負極の間にポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造を持つマイクロポラスセパレーター（ヘキストセラニーズ社製、セルガード2300）を介し、楕円状の巻き芯を用いて巻き上げ、さらに熱プレスを行って薄い楕円状電極巻回体を得た。この電極巻回体の正極集電体および負極集電体に平板状のAlおよびNi（どちらも幅4mm、厚さ0.1mm、長さ100mm）からなるリード端子を超音波溶接により溶接した。なお正極リード端子は以下のようにして表面処理を行ったものを用いた。幅4mm、厚さ0.1mm、長さ100mmのAl平板を巻き取ったコイルから、平板を順次引き出して連続的処理を行い巻きなおす方法によって、少なくとも上記の成分（A）、（B）および（C）を含有する表面処理液、商品名「パルトプーJ5070」（日本パーカライジング（株）製）による表面処理をAl平板の上面、下面、側面の全面に皮膜厚が200nmになるように施した。乾燥は120℃の熱風乾燥炉で20秒間行った。これから100mmずつに切り出したものを正極リード端子として用いた。

【0064】

一方、酸変成ポリプロピレン、接着剤層、アルミニウム、ナイロンの順に積層した構造を有するラミネートフィルム（合計膜厚0.13mm、酸変成ポリプロピレン層の厚さは0.05mm）を所定の大きさに切り出し、その一部分に上記の電極巻回体の大きさに合った凹部を形成した。これを折り曲げて上記の電極巻回体を包み込み、周囲を熱融着（ヒートシール）させて図1～3に模式的に示されるような形状のフィルム外装電池を作製した。ラミネートフィルムで電極巻回体の周囲をヒートシールする際にリード端子を外部に引き出した形で挟むようにしてこの部分を熱融着した。リード端子引き出し部のフィルム熱融着条件は、190℃10秒とした。リード端子引き出し部はラミネートフィルム折り曲げ部と対向する側とした。図1からわかるように、本電池の熱融着部は、電極リード取り出し辺である1辺と、そうでない2辺からなる。最後の1辺を熱融着封口する前

に電解液を電極巻回体に含浸させた。最後の1辺は電極リード熱融着部以外とした。電解液が含浸された電極巻回体は図2における発電要素4に対応する。電解液は1モル／リットルの LiPF_6 を支持塩とし、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒（重量比50：50）を溶媒とした。

【0065】

熱融着部の幅（シール幅）は、リード取り出し部の辺は4.5mm、その他の辺（図1の長辺）は4mmとした。電池の厚さは3.6mmとした。

【0066】

以上のようにして本発明のフィルムシール型電池を完成させた。

【0067】

<実施例2>

正極リード端子として、以下のプロセスで準備したものを用いた。幅40mm、厚さ0.1mm、長さ100mmのAl平板を巻き取ったコイルから、平板を順次引き出して連続的処理を行い巻きなおす方法によって、実施例1と同じ「パルトプーJ5070」による表面処理をAl平板の少なくとも上面、下面に皮膜厚が50nmになるように施した。乾燥は120℃の熱風乾燥炉で20秒間行った。処理後のコイルを、幅4mmずつにスリットし、スリット後のコイルから100mmずつに切り出したものを正極リード端子として用いた。それ以外は実施例2と同様にフィルムシール型電池を作製した。

【0068】

<比較例1>

表面処理を施さないAl平板を正極リード端子として用いる以外は実施例1と同様にしてフィルムシール型電池を作製した。

【0069】

<比較例2>

無機材料のみを用いるリン酸ジルコニウム系の表面処理液（日本パーカライジング（株）製の商品名「アロジーン-N405」）による表面処理を施したAl平板を正極リード端子として用いる以外は実施例1と同様にしてフィルムシール型電池を作製した。

【 0 0 7 0 】

＜評価方法＞

実施例 1、実施例 2、比較例 1 および比較例 2 の電池を各 2 個ずつ用意した。そのうち各 1 個は、電池作製直後に、A 1 リード端子を引き出した熱融着封口部を A 1 リード端子ごと切り抜いて、さらに A 1 リード端子と同じ幅にラミネートフィルムを短冊状に切り、リード端子に融着しているラミネートフィルムをリード端子から引っ張り応力測定機を用いて剥ぎ取った。剥離に際しては、試料の一端ともう一端を固定した一對の引っ張りチャックを一定の速度で離間させていった。その剥離の際に加えた力を連続的に記録した。もう一方の各 1 個は、4 5℃環境下において 5 0 0 サイクルの充放電サイクル試験を行った。充電は 6 0 0 m A で 4 . 2 V まで（4 . 2 V に保ったままの定電圧充電操作も含む）、放電は 6 0 0 m A で 3 . 0 V まで行った。5 0 0 サイクル試験は期間としては約 1 0 週間を要した。その後、電池を完全放電してから、同様にしてリード端子に融着しているラミネートフィルムをリード端子から剥ぎ取る引っ張り応力測定を行った。

【 0 0 7 1 】

＜接着信頼性＞

【 0 0 7 2 】

【表 1】

表 1 ラミネートフィルム／リード端子接着部分残存割合

(実施例 1 : 初期接着長さ = 1)

	初期	4 5℃5 0 0 サイクル試験後
実施例 1	1 . 0	1 . 0
実施例 2	1 . 0	1 . 0
比較例 1	1 . 0	0 . 2
比較例 2	1 . 0	0 . 8

【 0 0 7 3 】

評価結果を表 1 に示す。引っ張り応力試験によって求められる接着強度が 1 N

／mm以上の部分の、引っ張り方向における長さを測定し（これを「接着部分長さ」とする）、実施例 1 の初期におけるその測定値を 1 とした場合の相対値を示している。電池作製直後の電池の場合、ラミネートフィルム／リード端子の接着部分長さは、実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2 のいずれも同じであった。しかし、500 サイクル試験後では四者に違いが見られ、比較例 1 では剥離が進行し接着部分長さが初期の 2 割程度となっていたのに対し、本発明の実施例 1、実施例 2 では接着部分長さは初期と変わりがなかった。また、無機系材料のみであるジルコニウム系処理を行った比較例 2 も、比較例 1 と比較すると効果が認められたが、実施例 1、実施例 2 と比較すると効果は劣っていた。

【 0 0 7 4 】

＜サイクル特性＞

実施例 1、実施例 2、比較例 1 のサイクル特性は、1 サイクル目から 500 サイクル目まで全く同じ挙動を示した（差が測定誤差範囲内）。このことは、本発明で用いている耐食性皮膜被覆リードが、発電要素との接続点においても、充放電装置との接続点においても接触抵抗を生じさせておらず、また 45℃ 中に 10 週間置かれても、あるいは 500 サイクルの充放電を繰り返しても、電解液中に耐食性皮膜が溶解するなどして電池特性に悪影響を及ぼすことが全くない、ということを示している。

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、外装体シーラント層の高分子樹脂とリード端子表面の材料的な相性が良くなり、熱融着した際の接着信頼性が向上する。また、リード端子表面の皮膜は耐食性皮膜であるため、電池内部でフッ酸が発生しても、接着界面のリード端子表面が腐食することによる接着劣化が抑制される。しかも耐食性皮膜がノンクロム系でありながらシーラント層とリード端子との融着面の接着信頼性に優れ、所望のシール信頼性を持つフィルムシール型非水電解質電池を得ることができる。また本発明における耐食性皮膜はリード端子を他へ電氣的に接続する上で適度な破断強度を有しており、圧着、抵抗溶接、超音波溶接などで発電要素へ電氣的に接続した場合や、電池と機器とを電氣的に接続

した場合に、接続接点において皮膜が容易に破れるので接触抵抗が発生する恐れがない。また耐食性皮膜の電池系へ溶解等による電池特性へ悪影響も全くない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施例としてのフィルムシール型電池の外観を示す模式図である。

【図 2】

図 1 の電池の A - A' で切った断面を模式的に示したものである。

【図 3】

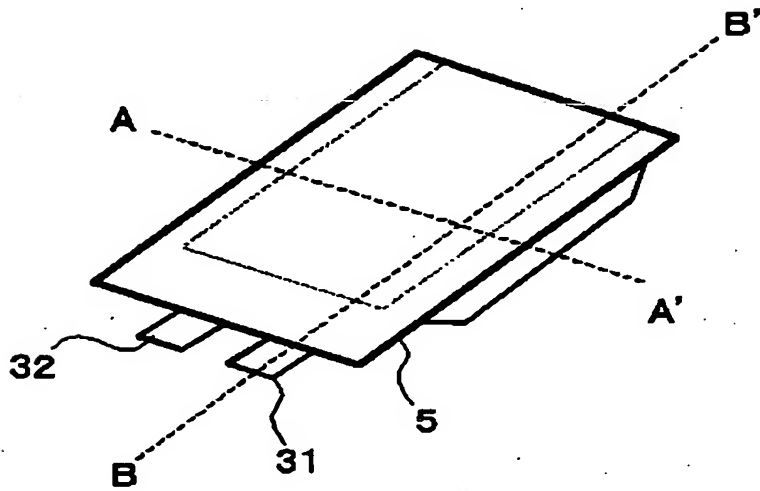
図 2 の電池の B - B' で切った断面を模式的に示したものであり、リード端子引き出し部のみを拡大して示している。

【符号の説明】

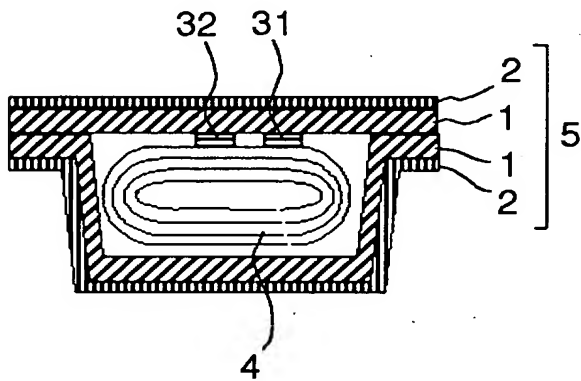
- 1 高分子樹脂層
- 2 金属箔
- 4 発電要素
- 5 外装体
- 3 1 正極リード
- 3 2 負極リード

【書類名】 図面

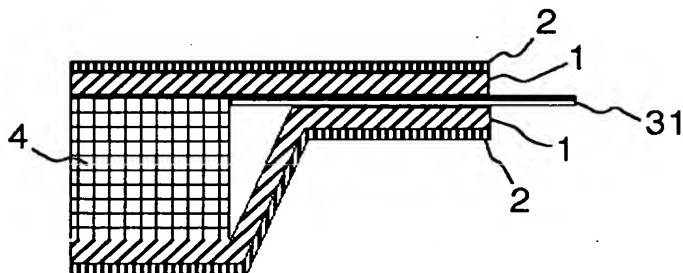
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱融着性の高分子樹脂層を有するフィルムを外装体として用いた非水電解質電池において、前記高分子樹脂とリード端子との融着界面の接着信頼性を向上させる。

【解決手段】 少なくとも一つのリード端子は、少なくとも前記高分子樹脂層と接する部分の一部が、少なくとも下記成分（A）、（B）および（C）を含有する膜厚 5 ～ 1 0 0 0 n m の耐食性皮膜により被覆されていることを特徴とするフィルムシール型非水電解質電池。

（A）フェノール系化合物を構造単位とする重合体であり、少なくとも一部の構造単位中にアミノ基または置換アミノ基からなる置換基が導入されているもの、

（B）リン酸化合物、

（C）チタンフッ素化合物。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名 日本電気株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [395007200]

1. 変更年月日	2000年 2月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	栃木県宇都宮市針ヶ谷町484番地
氏 名	エヌイーシーモバイルエナジー株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229597]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋1丁目15番1号

氏 名 日本パーカライジング株式会社